

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06228570 A**

(43) Date of publication of application: **16.08.94**

(51) Int. Cl.
C10G 29/04
B01D 53/34
C10G 29/16

(21) Application number: **05033927**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(22) Date of filing: **01.02.93**

(72) Inventor: **YANAGINO YUKI**

(54) **DESULFURIZATION OF FEEDSTOCK
HYDROCARBON FOR FUEL CELL**

(57) Abstract:

PURPOSE: To develop a desulfurizing agent which makes it possible to efficiently and sufficiently remove sulfur compounds from hydrocarbons even under relatively low pressure to thereby provide a desulfurizing method wherein the desulfurizing agent is used to efficiently remove sulfur compounds from feedstock hydrocarbons for various fuel cells and which can be advantageously utilized for a fuel cell system.

CONSTITUTION: Before feedstock hydrocarbon is

reformed into a fuel gas composed mainly of hydrogen by a steam reforming reaction, it is brought into contact with a desulfurizing agent consisting of copper, nickel, and zinc oxide and prepared by coprecipitation.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228570

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 1 0 G 29/04		6958-4H		
B 0 1 D 53/34	1 2 1 Z			
C 1 0 G 29/16		6958-4H		

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-33927

(22)出願日 平成5年(1993)2月1日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 柳野 友樹

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74)代理人 弁理士 穂高 哲夫

(54)【発明の名称】 燃料電池用炭化水素原料の脱硫方法

(57)【要約】

【目的】 比較的低圧でも炭化水素類から硫黄分を効率よく十分に除去することができる脱硫剤を開発し、この脱硫剤を用いることによって各種の燃料電池用炭化水素原料から硫黄分を効率よく除去する燃料電池システムに有利に用いられる脱硫方法を提供することを目的とする。

【構成】 炭化水素原料を、水蒸気改質反応によって水素主成分の燃料ガスに改質するに先立ち、共沈法で製造した銅、ニッケル及び酸化亜鉛からなる脱硫剤に接触させる燃料電池用炭化水素原料の脱硫方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】炭化水素原料を、水蒸気改質反応によって水素主成分の燃料ガスに改質するに先立ち、共沈法で製造した銅、ニッケル及び酸化亜鉛からなる脱硫剤に接触させることを特徴とする燃料電池用炭化水素原料の脱硫方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池用炭化水素原料の脱硫方法に関し、より詳しく言うと、炭化水素類を少なくとも水蒸気改質反応によって水素主成分の燃料ガスに転化し、得られた水素を燃料として用いる燃料電池システムに極めて有利に用いられる方法である炭化水素原料の効率よい脱硫方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水素を燃料とする燃料電池は、すでに実用化されており、今後ますます普及が見込まれている。この燃料電池に用いる水素若しくは水素含有燃料ガスは、各種の方法によって得ることができるが、汎用の燃料電池システムとしては、灯油やナフサ等の比較的軽質の炭化水素類を原料として用い、これを適当な触媒によって水蒸気改質することによって得る方法が注目されている。また、炭化水素類の水蒸気改質反応では、一般に、水素の他に一酸化炭素等も生成するので、該水蒸気改質反応の生成物を更に適当な触媒によって変性処理し、一酸化炭素を水性ガスシフト反応によって水と反応させ二酸化炭素と水素に変え、水素の得率を更に向上させるとともに、有害で燃料電池電極の活性低下の原因となりがちな一酸化炭素を低減することも一般に行われている。

【0003】このように、水蒸気改質手段及び変性手段を具備した炭化水素類を原料とする燃料電池システムが開発され、その普及が進められている。

【0004】このような燃料電池システムでは、水蒸気改質による水素製造原料として、例えばLPG、ナフサ、灯油等の石油系炭化水素類をはじめとする各種の炭化水素類（天然ガスや都市ガス等の炭化水素含有ガスや合成石油類など）が使用可能であるが、こうした炭化水素原料中には、予め水素化精製によって脱硫した市販のものでもなおかなりの濃度の硫黄分が含まれており、例えば灯油（市販脱硫灯油）の場合でも、通常、数ppm～100ppm程度の硫黄分が含まれている。この硫黄分は、有機硫黄化合物のままで、水素化脱硫によって硫化水素としても系から除去しない限り、水蒸気改質反応触媒や変性触媒の触媒毒となるし、燃料電池電極の活性を低下させるなど悪影響を及ぼす。

【0005】それゆえ、こうした炭化水素類を原料とする燃料電池システムにおいては、原料中の硫黄分を十分に除去することが、後段の水蒸気改質触媒、変性触媒及び電極の保護のために重要な技術となっている。なお、

硫黄分は、水蒸気改質反応に先立って、通常、0.1ppm以下にまで低減することが望ましい。

【0006】このような燃料電池システムにおいて原料中の硫黄分を除去する方法として、原料炭化水素類を適当な脱硫触媒によって水素化脱硫し、有機硫黄化合物を吸着除去しやすい H_2S に代え、該 H_2S を適当な吸着剤によって除去する方法が有効と思われる。そこで、水素化脱硫触媒として一般に汎用されているCo-Mo、Ni-Mo等の脱硫触媒を用い、吸着剤として酸化亜鉛を用い、これらを組み合わせ、原料中の硫黄分（有機硫黄化合物及び H_2S ）を除去する方式が考えられる。しかしながら、このような一般の水素化脱硫触媒を用いる上記脱硫剤では、水素化脱硫自体が水素圧をかなり高圧にしないと有効でないし、脱硫性能も不十分であるので、硫黄分を目的とする0.1ppm以下にまで低減することは困難である。それゆえ、このような脱硫剤は、燃料電池システム、特に、運転圧が大気圧～10kg/cm²G程度と低い汎用の燃料電池システムには適用しがたい。

【0007】したがって、そのような低圧でも十分な水素化脱硫機能と硫黄分の吸着除去機能を有し、硫黄分を0.1ppm以下にまで効率よく低減することができる脱硫能力の高い脱硫剤を開発することが重要な課題となっている。

【0008】そこで、こうした点を考慮し、本発明者らは、炭化水素類の脱硫剤として従来どのようなものが提案されているかを広く調査し、検討を行った。その結果、従来の脱硫剤では、目的とする高度の脱硫技術を実現するには不十分であることが判明した。

【0009】例えば、特開平2-204301号公報には、灯油に対する脱硫剤としてNi系の脱硫剤が提案されている。その説明文中には、Ni含有量が30～70%で、Cuを添加し、担体として酸化亜鉛を用いることが記載されているが、その脱硫剤の具体的な調製法や脱硫性能等の具体的な記載はない。

【0010】また、特開平2-302302号公報には、都市ガス（13A）、LPG、フルレンジナフサに対する脱硫剤としてCu-Zn系あるいはCu-Zn-Al₂O₃系のものが効果があるとしている。しかしながら、これら従来の脱硫剤では、脱硫成績は不十分である。

【0011】すなわち、このような脱硫性能が不十分な脱硫剤を上記のような燃料電池システムに用いる場合には、後段の水蒸気改質触媒等の触媒の活性や寿命を十分に確保するためにも、脱硫剤を多量に用いる必要があるため経済的に不利であるし、システムのコンパクト化が困難であるなどの問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、比較的低圧でも炭化水素類から硫黄分を効率よく十分に除去

することができる高性能の脱硫剤を開発し、該脱硫剤を用いることによって各種の燃料電池用炭化水素原料から硫黄分を効率よく除去する方法、すなわち、炭化水素類を少なくとも水蒸気改質反応によって水素主成分の燃料ガスに転化し、得られた水素を燃料として用いる燃料電池システムに極めて有利に用いることができる方法である炭化水素原料の効率よい脱硫方法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、共沈法という特定の調製法によって調製した特定の成分からなる脱硫剤（すなわち、銅、ニッケル及び酸化亜鉛からなる脱硫剤）が、灯油、LPG、ナフサ等の各種の燃料電池用炭化水素原料の脱硫剤として極めて有効であり、これを用いることによって、比較的低い圧力でも該原料中の硫黄分を容易に0.1ppm以下という低濃度にまで除去低減することができることを見いだした。そこで、実際、この新規な高性能の脱硫剤を用いて該燃料電池用炭化水素原料の脱硫処理を水蒸気改質反応に先立って行い、改質ガスを必要に応じて変性触媒によって処理し水素含有燃料電池用燃料ガスとする燃料電池システムを構成し評価した結果、脱硫剤の性能が著しく向上しているの、後段の水蒸気改質触媒等の触媒の活性が十分に発揮され、触媒寿命も著しく延びることが確認された。また、この脱硫剤の場合には、使用量が少量でも十分な効果を発揮するので、燃料電池システムのコンパクト化も容易に図れることができることも判明した。本発明者らは、主として、これらの知見及び事実に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0014】すなわち、本発明は、炭化水素原料を、水蒸気改質反応によって水素主成分の燃料ガスに改質するに先立ち、共沈法で製造した銅、ニッケル及び酸化亜鉛からなる脱硫剤に接触させることを特徴とする燃料電池用炭化水素原料の脱硫方法を提供するものである。

【0015】この脱硫方法は、各種の炭化水素類を水蒸気改質反応によって水素主成分の改質ガスに転化し、該改質ガスを必要に応じて変性処理し、燃料電池用の水素含有燃料ガスに転化して用いるタイプの各種の燃料電池システムにおいて、その水素含有燃料ガスの製造に用いる炭化水素含有原料（すなわち、燃料電池用炭化水素原料）から硫黄分を十分に除去する手段として好適に利用することができる。なお、その際、該脱硫処理は、水蒸気改質反応に先だって実施する。

【0016】本発明の脱硫方法においては、前記炭化水素原料から硫黄分を十分に除去すべく、少なくとも、前記特定の脱硫剤、すなわち、共沈法で製造した銅、ニッケル及び酸化亜鉛からなる脱硫剤（以下、これを一般の脱硫剤と区別するために脱硫剤[A]と呼ぶことができる。）を使用する。

【0017】該脱硫剤[A]は、共沈法によって調製することが重要であり、一般に、以下に示す方法によって好適に得ることができる。

【0018】すなわち、この脱硫剤[A]を製造するには、まず、少なくとも銅成分とニッケル成分と亜鉛成分からなる沈殿物を、これらの原料金属化合物の水溶液に適当な沈殿剤を作用させて共沈させることによって形成させる（なお、該沈殿物を形成に使用する原料金属化合物、沈殿剤及び共沈法の詳細については後述する。）。

10 このように共沈法によって生成させた該沈殿物を、必要に応じて熟成させた後、濾別等によって液から分離し、必要に応じて水洗する。このようにして通常粒子状の固体を得る。こうして得た固体は、通常、適当な温度（好ましくは100～120℃）で乾燥後、適当な温度（好ましくは300～600℃）温度において焼成するのが好ましい。なお、この焼成は、通常、空気気流中で行うのが好ましい。更に、このようにして得た焼成物等の粒子状の固体を、必要に応じてグラファイト等の添加物を添加した後、例えば打錠成形等によって適当なサイズに成形して用いるのが好ましい。

20 【0019】以上のようにして、目的とする脱硫剤[A]の前駆体を好適に製造することができる。こうして得た該前駆体は、通常、少なくとも酸化銅と酸化ニッケルと酸化亜鉛からなっている。目的とする前記脱硫剤[A]は、この複合酸化物状の前駆体を、例えば水素、一酸化炭素、あるいはこれらの混合ガス等の還元性ガス雰囲気中で、適当な温度（好ましくは、200～500℃の温度）において還元処理し、酸化銅と酸化ニッケルをそれぞれ、金属状態に還元し、銅-ニッケル-酸化亜鉛とすることによって得ることができる。この還元は、還元性ガスを適宜例えば窒素等の不活性ガスで希釈して行ってもよい。なお、この還元処理は、燃料電池システムにおける脱硫反応器中で行ってもよいし、予め別途に実施してもよい。

30 【0020】この脱硫剤[A]を製造するに際し、前記共沈法による沈殿物の形成に使用するそれぞれの金属化合物（銅化合物、ニッケル化合物及び亜鉛化合物）は、所定の水溶液が得られ、かつ、共沈法に供せられるものであれば特に制限はなく、例えば、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等の無機酸塩、酢酸塩等の有機酸塩、アルコキシド、アンミン錯体等を多種多様な化合物が使用する可能である。これらの中でも、特に、硝酸銅、硝酸ニッケル及び硝酸亜鉛が好ましく使用される。

40 【0021】一方、前記共沈法による沈殿物の形成に使用する前記沈殿剤としても特に制限はなく、使用する原料金属化合物の種類やその水溶液の組成等の他の条件に応じて適宜適当なものを選定して使用するばよいのであるが、通常は、ナトリウムやカリウム等のアルカリ金属元素あるいはアルカリ土類金属元素の水酸化物又は炭酸塩等が好適に使用され、これらはそのままあるいは水溶
50

液として使用することができる。また、アンモニア水等も好適に使用される。

【0022】なお、前記共沈法は、一般の共沈法の場合のように、使用する原料金属化合物（この場合、銅化合物、ニッケル化合物及び亜鉛化合物）の種類及びその水溶液の組成、添加若しくは混合する沈殿剤の種類やその使用形態（例えば、水溶液として添加するか、そのまま添加するか、等）、金属化合物の水溶液と沈殿剤との混合方式等に応じて、種々の変形があり、各種の方式を適用することができる。一般的には、例えば硝酸銅と硝酸ニッケルと硝酸亜鉛を溶解した水溶液等の銅化合物とニッケル化合物と亜鉛化合物が溶解されている水溶液を調製し、これに、例えば炭酸ナトリウムの水溶液等の沈殿剤を混合し、共沈させる方法が好適に採用されるが、必ずしもこうした銅化合物とニッケル化合物と亜鉛化合物の3種類の金属成分を含む水溶液を用いる方法に限定されるものではなく、例えば硝酸銅と硝酸ニッケル等のアンモニア性水溶液と硝酸亜鉛の水溶液を混合する方法など種々の変形が可能である。

【0023】以上のように共沈法によって、少なくとも銅、ニッケル及び酸化亜鉛からなる前記脱硫剤[A]を好適に得ることができる。なお、この脱硫剤[A]における、銅成分、ニッケル成分及び亜鉛成分の割合は、原子比[Cu:Ni:Zn]で、通常、[(1~3):(1~5):(3~7)]、好ましくは、[(0.5~2.0):(2.0~4.0):(5.0~7.0)]の範囲に選定するのが適当である。

【0024】本発明の脱硫方法においては、上記のようにして製造した脱硫剤[A]に、適当な反応条件で所定の炭化水素原料（各種の燃料電池用炭化水素原料）を接触させることによって脱硫し、該原料中に含まれる硫黄分を十分に除去する。

【0025】ここで脱硫に供する炭化水素原料としては、水蒸気改質反応によって水素主成分の燃料ガスに転化可能な炭化水素を1種又は2種以上含有する種々の組成の炭化水素系原料を対象とすることができ、通常は、メタンから軽油留分に至る各種の沸点範囲にある各種の炭化水素を1種又は2種以上含有する炭化水素系原料（好ましくはアルカン類を主成分とするもの）が好適に使用される。こうした炭化水素原料は、石油系のものに限定されるものではなく、天然ガス系のものや石炭系のものなど種々の系統のものを適用することができる。これらの中でも特に好適に使用することができるものとして、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の比較的低級なアルカン類を主成分とする炭化水素含有ガス、天然ガス若しくはLNG、各種の都市ガス、LPG、ナフサ、灯油、各種軽油類等を例示することができる。なお、これら炭化水素原料は、予め、通常の水素化脱硫によってその硫黄分が低減されているものでもよい。

【0026】この脱硫方法において、前記脱硫に供する原料中に含まれる硫黄分の濃度としては、硫黄Sに換算した重量基準で、通常、0.1~100ppm、好ましくは、5~65ppmの範囲にあるものが好適な対象となる。ここで、これらの原料は、硫黄分として、有機硫黄化合物（メルカプタンでもよい。）のみを含有するものでもよいし、硫化水素のみを含有するものでもよいし、もちろん、両者を共に含有するものでもよい。

【0027】前記脱硫剤[A]を用いて行う脱硫処理は、通常、以下に示す反応条件によって好適に実施することができる。

【0028】なお、この脱硫処理は、供給する原料中に有機硫黄化合物を含有する場合には、通常、水素の共存下で実施するのが望ましい。すなわち、前記のように共沈法によって製造した脱硫剤[A]は、硫黄分（特に硫化水素）に対する高い化学吸着能を有する。一方、硫黄分として、硫化水素のみを含有する場合には、必ずしも水素を添加しなくても吸着反応によってこれを十分に除去することができる。したがって、場合に応じて、水素を添加して脱硫処理に供すればよい。その際、添加する水素若しくは水素含有ガスは、別途に容易したものを使用してもよいし、後段の水蒸気改質反応以降の生成物中に含まれる水素若しくは水素含有ガスの一部をリサイクルして流用してもよいし、これらの組み合わせによってもよい。

【0029】該脱硫処理における反応温度は、通常、280~380℃、好ましくは、330~360℃の範囲に選定するのが好適である。

【0030】反応圧力は、通常、1.0~10.0kg/cm²G、好ましくは、5.0~6.0kg/cm²Gの範囲に選定するのが好適である。

【0031】供給原料の空間速度は、使用する脱硫剤[A]の見かけの体積と供給原料中の炭化水素類の液化されている場合の体積から計算した液空間速度(LHSV)として、通常、0.1~2.0h⁻¹、好ましくは、0.2~1.0h⁻¹の範囲に選定するのが好適である。

【0032】なお、水素の添加割合は、原料中に有機硫黄化合物として含まれる硫黄分（硫黄S）に対して、通常、等モル以上、好ましくは、0.05~0.5H₂・Nl/灯油・gの範囲に選定するのが好適である。

【0033】この脱硫処理における反応方式としては、特に制限はないが、通常、固定床方式による連続流通法が好適に使用される。

【0034】以上のようにして、原料中の硫黄分（有機硫黄化合物及び硫化水素）を十分に低濃度まで容易に低減することができ、燃料電池システムにおける水蒸気改質反応の原料として好適な低硫黄分の炭化水素含有生成物を効率よく得ることができる。なお、硫黄分は、硫黄Sに換算した重量基準で、通常、0.1ppm以下にまで低減することが望ましく、この脱硫方法によって、そ

のような低硫黄分の水蒸気改質反応に好適な炭化水素含有物を容易に得ることができる。

【0035】すなわち、本発明の脱硫方法を、燃料電池システムにおける従来の水蒸気改質反応に先立って適用することによって、各種の燃料電池用炭化水素原料から硫黄分を十分に低濃度まで効率よく低減することができるので、その後の水蒸気改質触媒や変性触媒の活性の低下を著しく抑制することができ、触媒寿命も著しく増加させることができる。また、この方法に用いる脱硫剤

【A】は、その脱硫性能が従来の脱硫剤に比べて著しく優れているので、その使用量もずっと少なくすることができ、したがって、脱硫装置ひいては燃料電池システムのコンパクト化を容易に実現することができる。

【0036】なお、後段の水蒸気改質反応や変性処理は、従来通りの方法によって行うことができ、この脱硫剤【A】による脱硫工程を従来の燃料電池システムにおける水蒸気改質反応工程の前段の脱硫工程として組み込むだけで、従来よりもずっと優れた燃料電池システムを構成することが可能となる。

【0037】

【実施例】以下に、本発明の実施例及びその比較例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0038】実施例1

硝酸銅（3水塩）36.2gと硝酸ニッケル（6水塩）130.8gと硝酸亜鉛（6水塩）267.7gをイオン交換水に溶解し、これらの金属硝酸塩の混合水溶液1.5リットルを調製し、一方、炭酸ナトリウム（無水塩）159gイオン交換水に溶解し、炭酸ナトリウムの水溶液1.5リットルを調製し、それぞれの水溶液を80℃に加熱した。次いでこれらの水溶液を素早く混合し、80℃攪拌下で沈殿を形成させ、沈殿の形成が完了した後、80℃で2時間攪拌を続け熟成させた。

【0039】その後、沈殿物を濾過によって液から分離し、適量のイオン交換水で数回水洗した。こうして得た固体を120℃で12時間乾燥した後、空気気流中、450℃で2時間焼成し、粉末状の固体を得た。この粉末にグラファイトを該グラファイト含量が5重量%となるように添加混合し、打錠成型して目的とする脱硫剤の前駆体（平均粒径約5mm）を得た。ここで得られた脱硫剤前駆体は、酸化銅、酸化ニッケル及び酸化亜鉛からなる複合酸化物状の組成物であり、その組成は、原子比でCu:Ni:Zn=1:3:6であった。

*

*【0040】このように共沈法で製造した脱硫剤前駆体を、下記に示すように、所定量を脱硫試験のための連続流通式評価試験機の反応管に充填し、予め水素気流中、300℃、1時間還元することによって目的とする脱硫剤（Cu-Ni-ZnO）としてから、該脱硫剤層に下記の反応条件で炭化水素原料と水素の混合物を連続流通し、所定の脱硫試験（加速評価試験）を行なった。

【0041】（加速評価試験の条件）

脱硫試験装置：連続流通式評価試験機（内径1インチ、長さ90cmの反応管を具備）

脱硫剤使用量：60g（脱硫剤前駆体としての重量）

供給炭化水素原料：灯油（含有硫黄濃度 62ppm）

反応温度：330℃；反応圧力：6kg/cm²G

LHSV：1h⁻¹；供給H₂/oil比：0.36Nl/g

この脱硫試験（加速評価試験）の結果を表1に示す。

【0042】比較例1

硝酸銅（3水塩）36.2gと硝酸ニッケル（6水塩）

130.8gをイオン交換水に溶解し、その水溶液に担

20 体として粉末状の酸化亜鉛121gを加え、蒸発乾固し、得られた固体を、空気気流中、450℃で2時間焼成し、粉末状の固体を得た。この粉末にグラファイトを該グラファイト含量が5重量%となるように添加混合し、打錠成型して目的とする脱硫剤の前駆体（平均粒径約5mm）を得た。ここで得られた脱硫剤前駆体は、酸化銅と酸化ニッケルが酸化亜鉛に担持されている担持型の組成物であり、その組成は、原子比でCu:Ni:Zn=1:3:6であった。

30 【0043】このように含浸法で製造した従来型の脱硫剤前駆体を用い、これを実施例1の場合と同様にして脱硫剤（この場合、Cu-Ni/ZnO）に変え、この従来型の脱硫剤を用い、実施例1と同様の条件で、脱硫試験（加速評価試験）を行なった。

【0044】この脱硫試験（加速評価試験）の結果を表1に示す。

【0045】比較例2～4

脱硫剤として、表1に示すそれぞれの市販触媒（日産ガーダー社製）を用いた以外は、実施例1と同様の条件で、脱硫試験（加速評価試験）を行なった。

40 【0046】これらの脱硫試験（加速評価試験）の結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	脱硫剤	脱硫生成物中の硫黄濃度 (ppm) (20h後のデータ)
実施例1	Cu - Ni - ZnO (共沈法)	0.04
比較例1	Cu - Ni / ZnO (含浸法)	1.0
比較例2	Cu - ZnO (市販品)	0.13
比較例3	ZnO (市販品)	4.0
比較例4	Co - Mo (市販品)	0.4

* 硫黄の分析は電量測定法及び電導度法によった。

【0048】実施例2

実施例1で、共沈法により製造した脱硫剤前駆体を用い、これを実施例1の場合と同様にして脱硫剤 (Cu - Ni - ZnO) に変え、この脱硫剤を用い、実施例1と同様の条件で、脱硫試験 (加速寿命評価試験) を行なつ *

* た。

【0049】この脱硫試験 (加速寿命評価試験) の結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

評価時間	脱硫処理灯油の硫黄分 (ppm)
24	0.1以下
120	0.1以下

【0051】

【発明の効果】本発明の脱硫方法においては、比較的低圧でも炭化水素含有原料から硫黄分 (有機硫黄化合物及び硫化水素) を効率よく十分に除去することができる高性能の脱硫剤 (すなわち、共沈法で製造した銅、ニッケル及び酸化亜鉛からなる前記脱硫剤 [A]) を開発し、これを脱硫剤を用いているので、例えば、灯油、軽油、LPG、都市ガス、天然ガス等の各種の燃料電池用炭化水素原料から硫黄分を効率よく除去することができる。したがって、この脱硫処理を、該炭化水素原料を水蒸気改質反応に供して水素主成分の燃料ガスに改質するに先立って行うことによって、硫黄分による水蒸気改質触媒や変性触媒の活性の低下を大幅に低減することができ、 ※

※それらの触媒寿命を著しく増加させることができる。また、本発明の方法で用いる前記脱硫剤 [A] は、従来の脱硫剤に比べて、脱硫能力が著しく高いので、その使用する量を低減することもでき、これによって、燃料電池システムの構成を従来のものに比べて、大幅にコンパクト化することができる。

【0052】すなわち、本発明によると、特に、運転圧が10kg/cm² G程度以下と比較的低い場合の燃料電池システムをはじめとする各種の水素燃焼型燃料電池システムにおける各種の炭化水素含有原料の脱硫手段として好適に利用することができる優れた燃料電池用炭化水素原料の脱硫方法を提供することができる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-228570

(43)Date of publication of application : 16.08.1994

(51)Int.Cl.

C10G 29/04
B01D 53/34
C10G 29/16

(21)Application number : 05-033927

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.1993

(72)Inventor : YANAGINO YUKI

(54) DESULFURIZATION OF FEEDSTOCK HYDROCARBON FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To develop a desulfurizing agent which makes it possible to efficiently and sufficiently remove sulfur compounds from hydrocarbons even under relatively low pressure to thereby provide a desulfurizing method wherein the desulfurizing agent is used to efficiently remove sulfur compounds from feedstock hydrocarbons for various fuel cells and which can be advantageously utilized for a fuel cell system.

CONSTITUTION: Before feedstock hydrocarbon is reformed into a fuel gas composed mainly of hydrogen by a steam reforming reaction, it is brought into contact with a desulfurizing agent consisting of copper, nickel, and zinc oxide and prepared by coprecipitation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3261192

[Date of registration]

14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The desulfurization method of the hydrocarbon raw material for fuel cells characterized by making the devulcanizing agent which consists of the copper, the nickel, and the zinc oxide which preceded reforming to the fuel gas of a hydrogen principal component, and manufactured the hydrocarbon raw material by the coprecipitation method by the steam-reforming reaction contact.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] When this invention is said in more detail about the desulfurization method of the hydrocarbon raw material for fuel cells, it relates to the efficient desulfurization method of the hydrocarbon raw material which is the method which converts hydrocarbons into the fuel gas of a hydrogen principal component by the steam-reforming reaction at least, and is used very in favor of the fuel cell system using the obtained hydrogen as fuel.

[0002]

[Description of the Prior Art] The fuel cell which uses hydrogen as fuel is already put in practical use, and spread will be expected increasingly from now on. Although the hydrogen or hydrogen content fuel gas used for this fuel cell can be obtained by various kinds of methods, as a general-purpose fuel cell system, the method of acquiring by [, such as lamp oil and naphtha,] carrying out steam reforming of this according to a suitable catalyst comparatively, using the hydrocarbons of **** as a raw material attracts attention. Moreover, since a carbon monoxide etc. is generated other than hydrogen, while carrying out denaturation processing of the product of this steam-reforming reaction according to a still more suitable catalyst, making a carbon monoxide react with water by the water gas shift reaction, changing in a carbon dioxide and hydrogen and raising the yield of hydrogen further generally at the steam-reforming reaction of hydrocarbons, it is detrimental and, generally reducing the carbon monoxide which tends to cause [of a fuel cell electrode] an activity fall is also performed.

[0003] Thus, the fuel cell system which uses the hydrocarbons possessing the steam-reforming means and the denaturation means as a raw material is developed, and the spread is advanced.

[0004] In such a fuel cell system, as a hydrogen manufacture raw material by steam reforming, although various kind of hydrocarbons (hydrocarbon content gas and synthetic petroleums, such as natural gas and town gas etc.) including petroleum system hydrocarbons, such as LPG, naphtha, and lamp oil, are usable, in such a hydrocarbon raw material the sulfur content of concentration also with the still more remarkable thing of marketing beforehand desulfurized by hydrotreating is contained. For example, also by the case of lamp oil (commercial desulfurization lamp oil), the severe ppm - about 100 ppm sulfur content is usually contained. Also with an organosulfur compound, unless hydrotreating removes from a system also as a hydrogen sulfide, this sulfur content serves as catalyst poison a steam-reforming reaction catalyst or a denaturation catalyst, and does a bad influence, such as reducing the activity of a fuel cell electrode.

[0005] So, in the fuel cell system which uses such hydrocarbons as a raw material, it is technology important for protection of a latter steam-reforming catalyst, a denaturation catalyst, and an electrode to fully remove the sulfur content in a raw material. In addition, as for a sulfur content, it is desirable to usually decrease to 0.1 ppm or less in advance of a steam-reforming reaction.

[0006] as the method of removing the sulfur content in a raw material in such a fuel cell system -- coal-for-coke-making-ized hydrogen -- a suitable desulfurization catalyst -- hydrotreating -- an organosulfur compound -- adsorption-treatment plain-gauze cone H₂S -- replacing with -- this -- it is thought that the way a suitable adsorbent removes H₂S is effective then, Co-Mo and nickel-Mo which are generally used widely as a hydrotreating catalyst etc. -- the method which removes the sulfur content in a raw material (an organosulfur compound and H₂S) be considered combining these using a desulfurization catalyst, using a zinc oxide as an adsorbent However, since it is not effective and the above-mentioned devulcanizing agent using such a general hydrotreating catalyst of a

desulfurization performance is inadequate if the hydrodesulfurization itself does not make hydrogen pressure remarkable high pressure, it is difficult to decrease to 0.1 ppm or less aiming at a sulfur content. So, it is hard to apply such a devulcanizing agent to a fuel cell system and a general-purpose fuel cell system with an especially as low operating pressure as an atmospheric pressure - 10 kg/cm² G grade.

[0007] Therefore, it has hydrodesulfurization function sufficient also by such low voltage, and the adsorption-treatment function of a sulfur content, and it has been an important technical problem to develop the high devulcanizing agent the desulfurization capacity that a sulfur content can be efficiently reduced to 0.1 ppm or less.

[0008] then, such a point -- taking into consideration -- this invention persons -- as the devulcanizing agent of hydrocarbons -- ***** -- it inquired by investigating widely whether the thing [like] is proposed. Consequently, it became clear that the conventional devulcanizing agent is inadequate for realizing advanced desulfurization technology made into the purpose.

[0009] For example, the devulcanizing agent of nickel system is proposed by JP,2-204301,A as a devulcanizing agent to lamp oil. Although it is indicated that nickel content adds Cu and uses a zinc oxide as support at 30 - 70% into the explanatory note, there is no concrete publication of the concrete method of preparation of the devulcanizing agent, a desulfurization performance, etc.

[0010] Moreover, they are a Cu-Zn system or Cu-Zn-aluminum 2O₃ as a devulcanizing agent [as opposed to town gas (13A), LPG, and full-range naphtha in JP,2-302302,A]. The thing of a system supposes that it is effective. However the devulcanizing agent of these former of desulfurization results is inadequate.

[0011] that is, economically disadvantageous, since it is necessary to use a devulcanizing agent so much in order to fully secure the latter activity and the latter lives of a catalyst, such as a steam-reforming catalyst, when using a devulcanizing agent with such an inadequate desulfurization performance for the above fuel cell systems -- it carries out and miniaturization of a system is difficult -- etc. -- there was a trouble

[0012] [Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention develops the highly efficient devulcanizing agent to which low voltage can also fully remove a sulfur content from hydrocarbons efficiently comparatively. How remove a sulfur content from various kinds of hydrocarbon raw materials for fuel cells efficiently by using this devulcanizing agent, That is, it is in offering the efficient desulfurization method of the hydrocarbon raw material which is the method that hydrocarbons can be converted into the fuel gas of a hydrogen principal component by the steam-reforming reaction at least, and it can be used very in favor of the fuel cell system using the obtained hydrogen as fuel.

[0013] [Means for Solving the Problem] This invention persons are devulcanizing agents () which consist of a specific component prepared with the specific method of preparation called a coprecipitation method, as a result of repeating research wholeheartedly that the aforementioned purpose should be attained. Namely, by the devulcanizing agent which consists of copper, nickel, and a zinc oxide being very effective as a devulcanizing agent of various kinds of hydrocarbon raw materials for fuel cells, such as lamp oil, LPG, and naphtha, and using this It found out that removal reduction of the sulfur content in this raw material could be comparatively carried out easily also by the low pressure even at the low concentration of 0.1 ppm or less. Then, since the performance of a devulcanizing agent was improved remarkably as a result of constituting and evaluating the fuel cell system which performs desulfurization processing this hydrocarbon raw material for fuel cells in advance of a steam-reforming reaction using this new highly efficient devulcanizing agent, actually processes reformed gas according to a denaturation catalyst if needed, and is made into the fuel gas for hydrogen content fuel cells, the activity of catalysts, such as a latter steam-reforming catalyst, was demonstrated, and it was checked that a catalyst life is also prolonged remarkably. Moreover, in the case of this devulcanizing agent, since sufficient effect was demonstrated even when the amount used was little, it was also made clear miniaturization of a fuel cell system, and that it could plan easily. This invention persons came to complete this invention mainly based on these knowledge and facts.

[0014] That is, this invention offers the desulfurization method of the hydrocarbon raw material for fuel cells characterized by making the devulcanizing agent which consists of the copper, the nickel, and the zinc oxide which preceded reforming to the fuel gas of a hydrogen principal component, and manufactured the hydrocarbon raw material by the coprecipitation method by the steam-reforming reaction contact.

[0015] This desulfurization method can convert various kinds of hydrocarbons into the reformed gas of a hydrogen

principal component by the steam-reforming reaction, and can use it suitably as a means to fully remove a sulfur content from the hydrocarbon content raw material (namely, hydrocarbon raw material for fuel cells) which uses this reformed gas for manufacture of the hydrogen content fuel gas in various kinds of fuel cell systems of the type which carries out denaturation processing if needed, and which is converted and used for the hydrogen content fuel gas for fuel cells. In addition, this desulfurization processing is carried out in advance of a steam-reforming reaction in that case.

[0016] In the desulfurization method of this invention, the devulcanizing agent (hereafter, in order to distinguish this from a general devulcanizing agent, it may be called a devulcanizing agent [A]) which consists of the aforementioned specific devulcanizing agent, i.e., the copper manufactured by the coprecipitation method, nickel, and a zinc oxide at least that a sulfur content should fully be removed from the aforementioned hydrocarbon raw material is used.

[0017] Preparing by the coprecipitation method is important for this devulcanizing agent [A], and, generally it can be suitably obtained by the method shown below.

[0018] That is, in order to manufacture this devulcanizing agent [A], it is made to form by making the suitable precipitant for the solution of these raw material metallic compounds act, and making the precipitate which consists a copper component, a nickel component, and a zinc component at least coprecipitate first (in addition, it mentions la about the detail of the raw material metallic compounds which use this precipitate for formation, a precipitant, and a coprecipitation method.). Thus, after ripening this precipitate made to generate by the coprecipitation method if need according to ** etc., it dissociates from liquid and it is rinsed if needed. Thus, a particle-like solid-state is usually obtained. In this way, as for the obtained solid-state, it is desirable to usually calcinate in suitable temperature (preferably 300-600 degrees C) temperature after dryness at suitable temperature (preferably 100-120 degrees C). In addition, as for this baking, it is usually desirable to carry out in an air current. Furthermore, it is desirable to fabricate and use for suitable size, the solid-state of the shape of a particle, such as a baking object which carried out this way and was obtained, by tableting fabrication etc., after adding additives, such as graphite, if needed.

[0019] The precursor of the devulcanizing agent [A] made into the purpose as mentioned above can be manufactured suitably. In this way, this obtained precursor usually consists of a copper oxide, nickel oxide, and a zinc oxide at least. The aforementioned target devulcanizing agent [A] carries out reduction processing of the precursor of the shape of multiple oxide in suitable temperature (preferably temperature of 200-500 degrees C) in reducing gas atmosphere, such as hydrogen, carbon monoxides, or these mixed gas, can return a copper oxide and nickel oxide to a metal state, respectively, and can obtain it by considering as a copper-nickel-zinc oxide. You may perform this reduction by diluting reducing gas with inert gas, such as nitrogen, suitably, for example. In addition, this reduction processing may be performed in the desulfurization reaction machine in a fuel cell system, and you may carry out separately beforehand.

[0020] If predetermined solution is obtained and a coprecipitation method is presented with each metallic compound (a copper compound, a nickel compound, and zinc compound) which it faces manufacturing this devulcanizing agent [A], and are used for formation of the precipitate by the aforementioned coprecipitation method, there is especially no limit, for example, a variety of compounds are possible for them using organic acid chloride, such as inorganic-acid salts, such as a nitrate, a sulfate, and a chloride, and acetate, an alkoxide, an amine complex, etc. Also in these, a copper nitrate, nickel nitrate, and zinc nitrate are used especially preferably. ✓

[0021] Although ** which especially a limit does not have on the other hand as the aforementioned precipitant used for formation of the precipitate by the aforementioned coprecipitation method, and selects and uses a suitable thing suitably according to other conditions, such as a kind of raw material metallic compounds to be used and composition of the solution, is good. Usually, a hydroxide or a carbonate of alkali-metal elements, such as sodium and a potassium or an alkaline-earth-metal element etc. is used suitably, and can use these as remaining as it is or solution. Moreover, aqueous ammonia etc. is used suitably. ✓

[0022] In addition, the aforementioned coprecipitation methods are raw material metallic compounds (in this case) to be used like [in the case of a general coprecipitation method]. The kind of a copper compound, a nickel compound, and zinc compound, and composition of the solution, According to the kind and its use gestalt (or [For example,] it adds [whether it adds as solution, or] as it is, **) of the precipitant added or mixed, the mixed method of the solution of metallic compounds, and a precipitant, etc., there is various deformation and various kinds of methods can be applied. Although the solution in which a copper nitrate, nickel nitrate, copper compounds, such as solution which dissolved zinc nitrate, the nickel compound, and the zinc compound are generally dissolved is prepared, precipitants,

such as solution of a sodium carbonate, are mixed to this and the method of making it coprecipitate is adopted suitably. Various deformation, such as a method which is not necessarily limited to the method using the solution containing three kinds of metal components of such a copper compound, a nickel compound, and a zinc compound, and mixes a copper nitrate, ammonia nature solution, such as nickel nitrate, and the solution of zinc nitrate, is possible.

[0023] By the above coprecipitation method, the aforementioned devulcanizing agent [A] which consists of copper, nickel, and a zinc oxide at least can be obtained suitably. In addition, the rate of the copper component in this devulcanizing agent [A], a nickel component, and a zinc component is an atomic ratio [Cu:nickel:Zn], and it is usual appropriate for it preferably $[(1-3):(1-5):(3-7)]$ and to select in the range of $[(0.5-2.0):(2.0-4.0):(5.0-7.0)]$.

[0024] In the desulfurization method of this invention, it desulfurizes by contacting a hydrocarbon raw material (various kinds of hydrocarbon raw materials for fuel cells) predetermined by the suitable reaction condition for the devulcanizing agent [A] manufactured as mentioned above, and the sulfur content contained in this raw material is fully removed.

[0025] As a hydrocarbon raw material with which desulfurization is presented here, it can be aimed at the hydrocarbon system raw material of one sort or the various composition which are contained two or more sorts of the hydrocarbon which can be converted into the fuel gas of a hydrogen principal component by the steam-reforming reaction, and on sort or the hydrocarbon system raw material (what makes alkanes a principal component preferably) contained two or more sorts is usually suitably used in various kinds of hydrocarbons in various kinds of boiling ranges from methane a gas oil fraction. Such a hydrocarbon raw material is not limited to the thing of a petroleum system, and can apply to thing of various systems, such as a thing of a natural gas system, and a thing of a coal system. As what can be especially used suitably also in these, the hydrocarbon content gas which makes a principal component comparatively low-grade alkanes, such as methane, ethane, a propane, and butane, natural gas or LNG, various kinds of town gas, LPG, naphtha, lamp oil, and various gas oil can be illustrated. In addition, the sulfur content may be reduced by hydrodesulfurization beforehand usual in these hydrocarbons raw material.

[0026] In this desulfurization method, as concentration of the sulfur content contained in the raw material with which the aforementioned desulfurization is presented, it is the weight criteria converted into Sulfur S, and that whose 0.1-1 ppm are in the range of 5-65 ppm preferably usually serves as a suitable object. Here, as a sulfur content, these raw materials may contain only an organosulfur compound (a mercaptan is sufficient.), may contain only a hydrogen sulfide, and, of course, may contain both both.

[0027] Desulfurization processing performed using the aforementioned devulcanizing agent [A] can usually be suitably carried out by the reaction condition shown below.

[0028] In addition, when it contains an organosulfur compound in the raw material to supply, as for this desulfurization processing, it is usually desirable to carry out under coexistence of hydrogen. That is, the devulcanizing agent [A] manufactured by the coprecipitation method as mentioned above has the high chemisorption ability to a sulfur content (especially hydrogen sulfide). On the other hand, as a sulfur content, when it contains only a hydrogen sulfide, necessarily not adding hydrogen can also fully remove this by the adsorption reaction. Therefore, what is necessary is to add hydrogen and just to present desulfurization processing according to a case. In that case, what carried out easily separately may be used for the hydrogen or hydrogen content gas to add, it may recycle and divert a part of hydrogen contained in the product after a latter steam-reforming reaction, or hydrogen content gas, and is good also by such combination.

[0029] It is usually suitable for the reaction temperature in this desulfurization processing preferably to select [280-380-degree C] in the range of 330-360 degrees C.

[0030] It is usually suitable 1.0 - 10.0 kg/cm² G and to select reaction pressure in the range of 5.0 - 6.0 kg/cm² G preferably.

[0031] It is usually suitable for the space velocity of a feed preferably 0.1-2.0h⁻¹ and to select in the range of 0.2-1.0 1 as a liquid space velocity (LHSV) calculated from volume in case the hydrocarbons in the volume of the appearance of the devulcanizing agent [A] to be used and a feed are liquefied.

[0032] In addition, it is suitable for the addition rate of hydrogen to usually select preferably more than a ^{**} mol to the sulfur content (sulfur S) contained as an organosulfur compound in a raw material in the range of 0.05 - 0.5H₂ and N lamp oil, and g.

[0033] As a reaction method in this desulfurization processing, although there is especially no limit, the continuation flow method by the fixed-bed method is usually used suitably.

$$\frac{H_2}{S_2} = 0.5 - 5H_2$$

[0034] The sulfur content in a raw material (an organosulfur compound and hydrogen sulfide) can fully be easily reduced to low concentration as mentioned above, and the hydrocarbon content product for low sulfur suitable as a material of the steam-reforming reaction in a fuel cell system can be obtained efficiently. In addition, a sulfur content the weight criteria converted into Sulfur S, and decreasing to 0.1 ppm or less is usually desirable, and it can obtain easily the suitable hydrocarbon inclusion for the steam-reforming reaction for such low sulfur by this desulfurization method.

[0035] That is, since a sulfur content can fully be efficiently reduced from various kinds of hydrocarbon raw materials for fuel cells to low concentration by applying the desulfurization method of this invention in advance of the conventional steam-reforming reaction in a fuel cell system, you can suppress remarkably the fall of the activity of a subsequent steam-reforming catalyst or a denaturation catalyst, and a catalyst life can also make it increase remarkably. Moreover, since the devulcanizing agent [A] used for this method is remarkably excellent in the desulfurization performance compared with the conventional devulcanizing agent, there is also little the amount used much, and it can carry out, therefore desulfurizing-plant ***** can realize miniaturization of a fuel cell system easily.

[0036] In addition, a latter steam-reforming reaction and latter denaturation processing can be performed by the method as usual, the desulfurization process by this devulcanizing agent [A] is only incorporated as a desulfurization process the preceding paragraph of the steam-reforming reaction process in the conventional fuel cell system, and it becomes possible to constitute the fuel cell system which was superior to before all the time.

[0037] [Example] Although the example and its example of comparison of this invention are shown below and this invention is more concretely explained to it, this invention is not limited to these examples.

[0038] 36.2g (three monohydrates) of example 1 copper nitrates, 130.8g (six monohydrates) of nickel nitrate, and 267.7g (six monohydrates) of zinc nitrate were dissolved in ion exchange water, 1.5l. of mixed-water solutions of the metal nitrates was prepared, on the other hand, it dissolved in 159g (anhydrous salt) ion exchange water of sodium carbonates, 1.5l. of solution of a sodium carbonate was prepared, and each solution was heated at 80 degrees C. Subsequently, after mixing these solution quickly, making precipitation form under 80-degree-C stirring and completing formation of precipitation, stirring was continued for 2 hours and it was made to ripe at 80 degrees C.

[0039] Then, by filtration, it dissociated from liquid and precipitate was rinsed several times by the ion exchange water of optimum dose. In this way, after drying the obtained solid-state at 120 degrees C for 12 hours, it calcinated at 450 degrees C among the air current for 2 hours, and the powdered solid-state was obtained. The precursor (about 5mm of mean particle diameters) of the devulcanizing agent which carries out tableting molding and which carries out addition mixture, and is made into the purpose so that this graphite content may become this powder with 5 % of the weight about graphite was obtained. The devulcanizing-agent precursor obtained here was the constituent of the shape of a multiple oxide which consists of a copper oxide, nickel oxide, and a zinc oxide, and the composition was Cu:nickel:Zn=1:3:6 in the atomic ratio.

[0040] Thus, the thing for which the coil of the continuous-flow general-formula evaluation testing machine for a desulfurization examination of the specified quantity is filled up with the devulcanizing-agent precursor manufacture by the coprecipitation method, and it is beforehand returned 300 degrees C among a hydrogen air current for 1 hour shown below. as the target devulcanizing agent (Cu-nickel-ZnO) -- since -- continuous-flow through and the predetermined desulfurization examination (acceleration evaluation examination) were performed for the mixture of hydrocarbon raw material and hydrogen in this devulcanizing-agent layer by the following reaction condition

[0041] (Conditions of an acceleration evaluation examination)

Desulfurization testing device: Continuous-flow general-formula evaluation testing machine (a coil with a bore [of 1 inch] and a length of 90cm is provided)

The amount of the devulcanizing agent used: 60g (weight as a devulcanizing-agent precursor)

Supply hydrocarbon raw material: Lamp oil (content sulfur concentration 62ppm)

reaction temperature: -- 330 degree-C; reaction pressure: -- 6 kg/cm² 2GLHSV(1h-1) supply H₂-oil ratio: -- the res of this desulfurization examination (acceleration evaluation examination) is shown in Table 1 (0.36 NI/g)

[0042] 36.2g (three monohydrates) of example of comparison 1 copper nitrates and 130.8g (six monohydrates) of nickel nitrate were dissolved in ion exchange water, 121g of zinc oxides powdered as support was added to the solution, evaporation to dryness was carried out, the obtained solid-state was calcinated at 450 degrees C among the air current for 2 hours, and the powdered solid-state was obtained. The precursor (about 5mm of mean particle

diameters) of the devulcanizing agent which carries out tableting molding and which carries out addition mixture, an is made into the purpose so that this graphite content may become this powder with 5 % of the weight about graphite was obtained. The devulcanizing-agent precursor obtained here was a supported type constituent with which a copper oxide and nickel oxide are supported by the zinc oxide, and the composition was Cu:nickel:Zn=1:3:6 in the atomic ratio.

[0043] Thus, using the devulcanizing-agent precursor of the conventional type manufactured by the sinking-in method this was changed into the devulcanizing agent (Cu-nickel/ZnO in this case) like the case of an example 1, and the desulfurization examination (acceleration evaluation examination) was performed on the same conditions as an example 1 using the devulcanizing agent of this conventional type.

[0044] The result of this desulfurization examination (acceleration evaluation examination) is shown in Table 1.

[0045] Except having used each commercial catalyst (product made from Nissan gar DORA) shown in Table 1 as two to example of comparison 4 devulcanizing agent, it is the same conditions as an example 1, and the desulfurization examination (acceleration evaluation examination) was performed.

[0046] The result of these desulfurization examinations (acceleration evaluation examination) is shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

	脱硫剤	脱硫生成物中の硫黄濃度 (ppm) (20h後のデータ)
実施例 1	Cu - Ni - ZnO (共沈法)	0.04
比較例 1	Cu - Ni/ZnO (含浸法)	1.0
比較例 2	Cu - ZnO (市販品)	0.13
比較例 3	ZnO (市販品)	4.0
比較例 4	Co - Mo (市販品)	0.4

* Analysis of sulfur was based on the **** measuring method and the electric conductivity method.

[0048] In the example 2 example 1, this was changed into the devulcanizing agent (Cu-nickel-ZnO) like the case of an example 1 using the devulcanizing-agent precursor manufactured by the coprecipitation method, and the desulfurization examination (accelerated-aging evaluation examination) was performed on the same conditions as an example 1 using this devulcanizing agent.

[0049] The result of this desulfurization examination (accelerated-aging evaluation examination) is shown in Table 2

[0050]

[Table 2]

評価時間	脱硫処理灯油の硫黄分 (ppm)
24	0.1 以下
120	0.1 以下

[0051]

[Effect of the Invention] Since the highly efficient devulcanizing agent (namely, the aforementioned devulcanizing

agent which consists of the copper, the nickel, and the zinc oxide which were manufactured by the coprecipitation method [A]) to which low voltage can also fully remove efficiently a sulfur content (an organosulfur compound and hydrogen sulfide) from a hydrocarbon content raw material comparatively is developed in the desulfurization method of this invention and the devulcanizing agent is used for this. For example, a sulfur content is efficiently removable from various kinds of hydrocarbon raw materials for fuel cells, such as lamp oil, gas oil, LPG, town gas, and natural gas. Therefore, the fall of the activity of the steam-reforming catalyst by the sulfur content or a denaturation catalyst can be reduced sharply, and those catalyst lifes can be made to increase remarkably by preceding presenting a steam reforming reaction with this hydrocarbon raw material, and reforming it to the fuel gas of a hydrogen principal component, and performing this desulfurization processing. Moreover, since desulfurization capacity is remarkably high compared with the conventional devulcanizing agent, the aforementioned devulcanizing agent [A] used by the method of this invention can also reduce the amount to be used, and can KOMPAKU-ize the fuel cell structure of a system sharply by this compared with the conventional thing.

[0052] That is, according to this invention, an operating pressure can offer especially the outstanding desulfurization method of the hydrocarbon raw material for fuel cells which can be comparatively used suitably as a desulfurization means of various kinds of hydrocarbon content raw materials in various kinds of hydrogen-burning type fuel cell systems including the fuel cell system of a low case below a 10kg [cm]² G grade.

[Translation done.]